(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204349

(43)公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

C 0 9 D 11/00 B 4 1 M 5/00 FI

C 0 9 D 11/00 B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-7759

(22)出願日

平成9年(1997)1月20日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 佐野強

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 伊藤弘

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

### (54) 【発明の名称】 にじみの少ないマゼンタインク組成物

#### (57)【要約】

【解決手段】 下記の式(I)で表される染料と、ポリアリルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、そして水とを少なくとも含んでなるマゼンタインク組成物。

# 【化1】

(式中、Aは、フェニル基またはナルチル基を表し、Rは、水素原子、低級アルキルカルボニル、またはアシル基を表し、Mは、アルカリ金属、アンモニウム、有機アミン類、または低級アルキル基を表す)

【効果】 上記マゼンタインク組成物と、顔料、樹脂エマルジョン、または無機酸化物コロイドを含んでなるインク組成物とを組み合わせて印字することでにじみのない、高品質の画像を実現することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の式(Ⅰ)で表される染料と、ポリア リルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、そ して水とを少なくとも含んでなるマゼンタインク組成 物。

### 【化1】

(式中、

Aは、フェニル基またはナルチル基を表し、これらの基 上の少なくとも一つの水素原子はスルホン基で置換され なり、さらに場合によって、-SO<sub>3</sub>M、低級アルキ ル、-NHCO-低級アルキル、低級アルコキシ、また は一NOgで置換されていてもよく、

Rは、水素原子、低級アルキルカルボニル、またはアシ ル基を表し、

Mは、アルカリ金属、アンモニウム、有機アミン類、ま たは低級アルキル基を表す)

【請求項2】ポリアリルアミンまたはその誘導体が、下 記の式 (II) 、式 (III )、または式 (IV) で表される ポリアリルアミンである、請求項1記載のインク組成 物。

#### 【化2】

$$\begin{array}{c} -(CH_2-CH-CH-\frac{1}{n}) \\ CH_2 CH_2 & (IV) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} NH_2 X^{-} \end{array}$$

(式中、X<sup>-</sup>は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物 イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イ オン等を表す)

【請求項3】染料の添加量が0.1~20重量%であ る、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】グリセリンを含んでなる、請求項1~3の いずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】イミダゾール、2ーヒドロキシピリジン、

を含んでなる、請求項1~4のいずれか一項に記載のイ ンク組成物。

【請求項6】イエローインク組成物、マゼンタインク組 成物、およびシアンインク組成物、場合によってブラッ クインク組成物を更に含んでなるインクセットであっ て、・

マゼンタインク組成物が、請求項1~5のいずれか一項 に記載のインク組成物であり、

他のいずれかまたは二以上のインク組成物が、ポリアリ 10 ルアミンによってその溶解または分散状態が破壊される 着色剤、樹脂エマルジョン、または無機酸化物コロイド を含んでなるインク組成物である、インクセット。

【請求項7】ブラックインク組成物が、顔料と、樹脂エ マルジョンおよび/または無機酸化物コロイドを含んで なるものである、請求項6記載のインクセット。

【請求項8】インク組成物を付着させて記録媒体に印字 を行う記録方法であって、インク組成物として請求項6 または7に記載のインクセットのインク組成物を用い る、方法。

【請求項9】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記 20 録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法 であって、インク組成物として請求項6または7に記載 のインクセットのインク組成物を用いる、インクジェッ 卜記錄方法。

【請求項10】請求項8または9に記録方法によって記 録が行われた、記録物。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の背景】

#### 30 発明の分野

本発明は、にじみの少ない画像を実現可能なマゼンタイ ンク組成物、およびこのマゼンタインク組成物と組み合 わされてにじみの少ない画像を実現するインク組成物 と、このマゼンタインク組成物とを含んでなるインクセ ットに関する。

#### 【〇〇〇2】背景技術

インク組成物を用いた記録方法にあっては、着色剤を溶 解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成 分が、インクが記録媒体上に適用されたとき、記録媒体 40 にしみこむかまたは蒸発することで、着色成分を記録媒 体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。

【0003】この溶媒成分の存在によりインク組成物に よる記録にあっては、インクが所定の場所から流れた り、場合によって別のインク組成物によって記録される べき場所に流れ込んだりすることがある。このようなイ ンクの流れはにじみまたは混色にじみの原因となるた め、防止されるのが好ましい。

【0004】インクジェット記録方法は、インク組成物 の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を およびチオジグリコールから選択される一または二以上 50 行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で 高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の湿潤剤を含有したものが一般的である。インクジェット記録方法に用いられるインク組成物にあっても上記のようなインクのにじみまたは混色にじみの現象が見られることがあり、防止されるのが好ましい。

【0005】ポリアリルアミンのようなカチオン性物質が、多くの着色剤成分またはその他のインク組成物中に 10 含まれる成分を凝集させる性質を有していることから、ポリアリルアミンを含んだ溶液をインク組成物と別に用意し、この溶液とインク組成物とを記録媒体上で接触させてにじみのない印刷を行おうとする提案がなされている(例えば、特開平3-188174号、同8-113743号公報参照)。

#### [0006]

【発明の概要】本発明者等は、今般、ポリアリルアミンによって凝集しないマゼンタ染料を見出した。その結果、特にポリアリルアミンを含んだ溶液を用意すること 20 なく、マゼンタインク組成物と、その他のインク組成物とにおいてにじみを生じさせない高品質な画像を実現することができるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0007】よって本発明は、他のインク組成物と組み合わされてにじみのない高品質の画像が実現できるマゼンタインク組成物の提供を目的としている。

【0008】また、本発明はにじみのない高品質の画像が実現できるインクセットの提供をその目的としている。

【0009】そして本発明によるマゼンタインク組成物は、下記の式(I)で表される染料と、ポリアリルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、そして水とを少なくとも含んでなるマゼンタインク組成物。

### [0010]

# 【化3】

(式中、Aは、フェニル基またはナルチル基を表し、これらの基上の少なくとも一つの水素原子はスルホン基で置換されなり、さらに場合によって、一SOsM、低級アルキル、一NHCO一低級アルキル、低級アルコキシ、または一NOsで置換されていてもよく、Rは、水素原子、低級アルキルカルボニル、またはアシル基を表し、Mは、アルカリ金属、アンモニウム、有機アミン類、または低級アルキル基を表す)また本発明によるインクセットは、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、場合によってブラ

ックインク組成物を更に含んでなるインクセットであって、マゼンタインク組成物が、上記本発明によるマゼンタインク組成物であり、他のいずれかまたは二以上のインク組成物が、ポリアリルアミンによってその溶解または分散状態が破壊される着色剤、樹脂エマルジョン、または無機酸化物コロイドを含んでなるインク組成物であ

# [0011]

#### 【発明の具体的説明】

る、インクセットである。

#### マゼンタインク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録 方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式と は、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆 記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられ る。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット 記録方法に好ましく用いられる。

【0012】本発明によるマゼンタインク組成物は、基本的に前記式(I)で表される染料と、ポリアリルアミンまたはその誘導体と、水溶性有機溶剤と、そして水とを少なくとも含んでなる。

【0013】本発明によるマゼンタインク組成物は、後 記する着色剤と、樹脂エマルジョンおよび/または無機 酸化物コロイドとを含んでなるインク組成物ともに用い られることによって、マゼンタの画像領域と他の色の画 像領域との間で混色にじみの無い、高品質の画像を実現 することができる。この混色にじみが防止される機序は 明らかではないが、以下の理論によって本発明が限定的 に解釈されないことを条件にその機序を述べれば、次の 通りである。本発明によるマゼンタインク組成物中のポ 30 リアリルアミンと、同時に用いられるインク組成物中の 顔料、樹脂エマルジョン、無機酸化物コロイドのいずれ かまたは複数とが反応して析出物を生じさせる。より詳 細には、マゼンタインク組成物と他のインク組成物とが 接触すると、ポリアリルアミンが他のインク組成物中の 顔料、樹脂エマルジョン、無機酸化物コロイドの分散お よび/または溶解状態を破壊し、それら成分を析出させ るものと思われる。この析出物の生成により、それ以降 インク組成物の流れ込みによる色混じりが抑制されるも のと思われる。

【0014】ここで、ポリアリルアミンのようなカチオン性の物質は多くの着色剤成分の分散または溶解状態を破壊することは上記したとおりであり、このような従来の知見の下で、ポリアリルアミンによって析出物を生じさせない特定のマゼンタ染料が存在すること、さらにはポリアリルアミンとともにインク組成物とされても良好な色再現性が得られるマゼンタ染料が存在することは、当業者に自明の事項ではないといえる。

類、または低級アルキル基を表す)また本発明によるイ 【0015】上記の式(I)において、Aは、フェニルンクセットは、イエローインク組成物、マゼンタインク 基またはナルチル基を表し、これらの基上の少なくとも 組成物、およびシアンインク組成物、場合によってブラ 50 一つの水素原子はスルホン基で置換されてなるものであ

6

る。さらに、このフェニル基またはナフチル基上の水素原子は、場合によって、更に $-SO_3M$ 、低級アルキル、-NHCOー低級アルキル、低級アルコキシ、または $-NO_3$ で置換されていてもよい。本明細書において基または基の一部としての「低級アルキル基」とは、好ましくは $C_1-a$ アルキルを表す。よって、Aが表すフェニル基またはナルチル基の置換基の例としては、メチル、-NHCO-メチル、+

【0016】式(I)において、Rは、水素原子、低級 10 アルキルカルボニル (例えば、メチルカルボニル)、ま\*

・\*たはアシル基を表す。ここで、アシル基とは、例えばア ロイル基を表し、より具体的にはベンゾイル、トルオイ ル、ナフトイルなどを表す。

【0017】式(I)において、Mは、アルカリ金属、アンモニウム、有機アミン類、または低級アルキル基を表す。

【0018】本発明において好ましく用いられる式

(I) で表される染料の具体例としては、下記のM-1  $\sim M-9$  の染料が挙げられる。

[0019]

【化4】

$$SO_3Na$$
 OH NHCO—CH<sub>3</sub>

$$N=N$$

$$NaO_3S$$

$$SO_3Na$$

$$SO_3Na$$

$$NaO_3S$$

[0020]

(M-6)

$$SO_3Na$$
 OH NHCO—CH<sub>3</sub>

$$N=N$$

$$N=N$$

$$NaO_3S$$

$$SO_3Na$$

$$SO_3Na$$

30

本発明においてこの式 (I) で表される染料の添加量は、 $0.1\sim20$  重量%程度が好ましく、より好ましくは $0.5\sim10$  重量%程度である。

【0021】本発明によるインク組成物はポリアリルアミンまたはその誘導体を含んでなる。

【0022】本発明において利用可能なポリアリルアミンおよびその誘導体は水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、下記の式(II)、式(III)、および式(IV)で表される化合物が挙げられる。

[0023]

【化6】

$$\begin{array}{ccc} & & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ & \\ &$$

40 
$$\begin{array}{c|c} -(CH_2-CH-CH)_n \\ CH_2 CH_2 \\ NH_2^+x^- \end{array}$$

(式中、 $X^-$ は塩化物イオン、臭化物イオン、ョウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表す)

これら以外にもアリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することもできる。

50 【0024】これらポリアリルアミンまたはその誘導体

10

の含有量は、 $0.05\sim20$ 重量%であることが好ましく、より好ましくは $0.5\sim10$ 重量%程度である。

【0025】本発明によるマゼンタインク組成物は、上記式(I)の染料およびポリアリルアミンに加えて、水および水溶性有機溶媒とを含んでなる。

【0026】水溶性有機溶媒の具体例としては、エチレ ングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレング リコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコール、プロピレングリコール、ブチレングリコー ル、1、2、6-ヘキサントリオール、チオグリコー ル、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロー ルエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコー ル類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレ ングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコー ルモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチ ルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテ ル、トリエチエレングリコールモノメチルエーテル、ト リエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレ ングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコール のアルキルエーデル類、尿素、2-ピロリドン、N-メ チルー2ーピロリドン、1,3-ジメチルー2-イミダ **ゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。** 

【0027】本発明の好ましい態様によれば、水溶性有機溶媒としてはグリセリンを含んでなるのが好ましい。 グリセリンの添加量は、3~30重量%程度が好まし く、より好ましくは8~25重量%程度である。

【0028】また別の本発明の好ましい態様によれば、水溶性有機溶媒として、イミダゾール、2ーヒドロキシピリジン、およびチオジグリコールから選択される一または二以上を添加する。この添加によって、ポリアリル 30アミンと染料との相溶性を向上させることができ、その結果記録ヘッドの目詰まりを有効防止し、また目詰まりの回復性を向上させることができるとの利点が得られる。これら水溶性有機溶媒の添加量は、0.1~30重量%程度が好ましく、より好ましくは1~20重量%程度である。

### 【0029】<u>インクセット</u>

本発明において上記のマゼンタインク組成物とともに用いられてにじみのない高品質な画像を実現するインク組成物は、ポリアリルアミンによってその溶解または分散 40 状態が破壊される着色剤、樹脂エマルジョン、または無機酸化物コロイドを含んでなるインク組成物である。すなわち、その第一として着色剤がポリアリルアミンによって溶解または分散状態が破壊されるものであるインク組成物、その第二が樹脂エマルジョンを含んでなるインク組成物、そしてその第三が無機酸化物コロイドを含んでなるインク組成物である。更に本発明の好ましい態様によれば、上記の着色剤、樹脂エマルジョン、および無機酸化物コロイドの二以上更には三成分とも含んでなるインク組成物であってもよい。 50

【0030】本発明によるインクセットにおいて用いられるインク組成物に含まれる着色剤は、染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

【0031】染料としては、直接染料、酸性染料、食用 染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、 可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用す ることができる。

【0032】また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0033】本発明の好ましい態様によれば、これらの 顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散さ せて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが 好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製 するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を 使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれ る分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤およ び界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に 明らかであろう。

【0034】インクへの顔料の添加量は、0.5~25 重量%程度が好ましく、より好ましくは2~15重量% 程度である。

【0035】インク組成物に含まれる樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレンーブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、などがあげられる。

【0036】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5~100nm程度である。

【0037】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマ 50 ーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合

することによって得ることができる。例えば、アクリル 系樹脂またはスチレンーアクリル系樹脂のエマルジョン は、(メタ) アクリル酸エステル、または(メタ) アク リル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに 水中で分散重合させることによって得ることができる。 樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1 ~5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量 が前記範囲にあることでより良好なインクの耐水性、浸 透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好 ましい例としてはアニオン性界面活性剤 (例えばドデシ 10 ルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウ ム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート のアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例え ば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシ エチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビ タン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェ ニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポ リオキシエチレンアルキルアミドなど)があげられ、こ れらを単独または二種以上を混合して用いることができ る。また、アセチレングリコール (オレフィンY、なら びにサーフィノール82、104、440、465、お よび485 (いずれもAir Products and Chemicals In c. 製)) を用いることも可能である。

【0038】また、分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

【0039】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特 30 開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0040】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002(スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント株式会社製)、ボンコート4001(アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)ボンコート5454(スチレンーアクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製)、SAE-1014(スチレンーアクリル系樹脂エ 40マルジョン、日本ゼオン株式会社製)、サイビノールSK-200(アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製)、などがあげられる。

【0041】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。

【0042】樹脂エマルジョンは、ポリアリルアミンまたはその誘導体との相互作用により、着色成分の漫透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有す 50

る。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体 上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果 も有する。

【0043】インク組成物に含まれる無機酸化物コロイドの好ましい例としては、コロイダルシリカ、アルミナコロイドが挙げられる。これらは、一般的には、SiO2、Al2O3等の超微粒子を水または有機溶媒中に分散したコロイド溶液である。市販されている無機酸化物コロイドとしては、分散媒が水、メタノール、2ープロパノール、nープロパノール、キシレンなどであり、SiO2、Al2O3等の粒子の粒径が5~100nmであるものが一般的である。また、無機酸化物コロイド溶液のpHは中性領域ではなく酸性またはアルカリ性に調製されているものが多い。これは、無機酸化物コロイドの安定分散領域が酸性側かアルカリ性側に存在するためであり、インク組成物に添加する場合には、無機酸化物コロイドの安定分散領域のpHとインクのpHとを考慮して添加する必要がある。

【0044】インク組成物中の無機酸化物コロイドの添加量は、0.1~15重量%となるよう添加するのが好ましい。二種以上の無機酸化物コロイドを添加してもよい。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、これらの 着色剤が顔料である場合、この顔料は、分散剤または界 面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液 としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散 剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている 分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。 【0046】分散剤または界面活性剤の好ましい例とし ては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸 ーアクリロニトリル共動合体、酢酸ビニルーアクリル酸

ては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸ーアクリロニトリル共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体、アクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーメタクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンー αーメチルスチレンーアクリル酸ーアクリル酸ーアクリル酸ーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、酢酸ビニルースチレン共重合体、酢酸ビニルー脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニルーのロトン酸共重合体、酢酸ビニルークロトン酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体が挙げられる。

【0047】本発明の好ましい態様によれば、これらの 共重合体は重量平均分子量が3.000~50.000 程度であるのが好ましく、より好ましくは5.000~ 30.000程度、最も好ましくは7.000~15. 000程度である。

【0048】分散剤の添加量は、顔料を安定に分散さ

せ、本発明による他の効果を失わない範囲で適宜添加されて良い。本発明の好ましい態様によれば、その使用量は顔料:分散剤として $1:0.06\sim1:3$ 程度の範囲が好ましく、より好ましくは $1:0.125\sim1:3$ 程度の範囲である。

【0049】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、nープロピルアルコール、isoープロピルアルコール、nーブタノー 10ル、secーブタノール、tertーブタノール、isoーブタノール、nーペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0050】また、本発明の好ましい態様によれば、本 発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒 からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有 機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、 ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロ 20 ピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリ コール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチ ロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリ コールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブ チルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテ ル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチ レングリコールモノブチルエーテル、トリエチエレング リコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール モノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチ 30 ルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル 類、尿素、2ーピロリドン、N-メチルー2ーピロリド ン、1、3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、トリエ タノールアミンなどがあげられる。

【0052】本発明の好ましい態様によれば、インク組 40 成物は糖を含有してなるのが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシシール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラク\*

\*トース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、αーシクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0053】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式HOCH<sub>2</sub> (CHOH) n CH<sub>2</sub>OH(ここで、 $n=2\sim5$  の整数を表す)で表される)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0054】これら糖類の含有量は、インクの0.1~40重量%、好ましくは0.5~30重量%の範囲が適当である。

【0055】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

[0056]

【実施例】本発明を以下の実施例によって更に詳細に説 明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでは ない。

【0057】下記の組成のインク組成物からなる実施例  $1\sim4$  のインクセットを調製した。

【0058】なお、以下の記載において、下記の略語を用いる。

【0059】M-1~M-9:上記した染料の番号を意味する。

【0060】PAA(固形分濃度):ポリアリルアミン:ダンフィックス723(日東紡績株式会社製)

) DEGmBE:ジエチレングリコールモノブチルエーテ

TEGmBE: トリエチレングリコールモノブチルエーテル

DPGmME:ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

Pigment1:カーボンブラックCW2 (オリエント化学工業株式会社製)

Pigment2:カーボンブラックMA7 (三菱化学 株式会社製)

0 St-Ac:スチレンアクリル酸共重合体(分散剤)

KOH:水酸化カリウム

TEA: トリエタノールアミン

ボンコート4001:アクリル系樹脂エマルジョン:樹脂成分50%、MFT=5℃; (大日本インキ株式会社製)

[0061]

実施例1

マゼンタインク ブラックインク

着色剤

M-5; 2. 8%

Pigment1:4.5%

グリセリン

10

14

15		16
ジエチレングリコール	7	3
DEGmBE	7	5
PAA	2	_
TEA	0. 3	0. 7
イミダゾール	1 2	_

[006.2]

実)	旃	佰	2

	マゼンタインク	ブラックインク
着色剤	M-3 : 3.5%	Pigment1:5.5%
グリセリン	1 4	1 1
ジエチレングリコール	3	3
DEGmBE	4	5
サーフィノールTG	0.9	1. 2
PAA	3	<del>-</del>
КОН	1. 5	0. 7
<u>チオジクリコール</u>	8	<del>_</del>

[0063]

生	旃	150	10

	マゼンタインク	<i>ブラックインク</i>
着色剤	M-9; 2. 5%	Pigment 2:5. 1%
グリセリン	1 0	1 0
ジエチレングリコール	7	3
D E G m B E	7	5
サーフィノールTG	0.8	_
PAA	2. 3	
TEA		0. 7
KOH	1. 3	_
2ーヒドロキシピリジン	5	_
S t - A c	<del>-</del>	1
ボンコート4001	_	4 8
スクロース	_	1
マルチトール		5.8
エタノール		5

[0064]

宝 が	in ()	51 /1

夹施例4		·
	マゼンタインク	ブラックインク
着色剤	M-1; 3. 5%	Pigment 2:4.5%
グリセリン	1 2	1 0
ジエチレングリコール	_ <del></del>	3
サーフィノールTG	1. 5	
PAA	3	
TEA		0. 7
КОН	1. 5	_
St-Ac	_	1
ボンコート4001	_	5 0
スクロース・	_	0. 7
マルチトール	_	6.3
<u>エタノー</u> ル	<del>_</del>	4
<u>イミダゾール</u>	1 2	

プソン製) を用いて、上記インクセットによる印字試験 を次のように行った。

### 【0066】(1)耐水性

. . . .

普通紙XEROX-P(ゼロックス株式会社)に文字とベタ(100% d u t y)のパターンとを印字した。印字物を室温で24時間放置した後、印字部分に0.5m l の水を滴下し、室温で自然乾燥させた。その後の印字のにじみの状態を目視にて判定した。その結果を次のように評価した。

〇:にじみが目立たない。

△:文字に少しにじみがあり、ベタ印字がパターンの境界を越えてにじみ出している。

×:文字が読めず、ベタ部分の色が抜けている。

【0067】(2)カラーブリード

下記の試験紙に100%dutyのマゼンタインクのベタ印字を行い、その上に更にブラックインクの文字を同時に印刷した。

#### [0068]

- 1. Xerox P紙(ゼロックス(株)社製)
- 2. Ricopy 6200紙 (リコー (株) 社製)
- 3. Xerox 4024 (ゼロックス (株) 社製)
- 4. Neenah Bond紙 (キンバリークラーク社製)
- 5. Xerox R紙 (ゼロックス (株) 社製/再生

紙)

18

\*6. やまゆり紙(本州製紙(株)社製/再生紙) 印刷物のブラックインクの文字のカラーベタ部との境界 部分での不均一な色の混じり(ブリード)の有無を目視 により調べた。その結果を次のように評価した。

〇:すべての試験紙において色の混じりがない。

△:ひげ上に色の混じりが発生する記録紙がある。

×:すべての試験紙において文字の輪郭がはっきりしないほど色が混じった。

【0069】(3)目詰まり性

10 プリンターのインクカートリッジにマゼンタインクを充填し、10分間連続して英数文字を印字した。その後プリンタを停止し、キャップをせずに40℃、25%RHの環境下2週間放置した。放置後再び英数文字を印字し、放置前と同等の印字が得られるまでに要したクリーニング回数を調べた。その結果を次のように評価した。【0070】

〇:2回以上のクリーニング動作で初期と同等の印字が 可能

△:3~5回以内のクリーニング動作で初期と同等の印20 字が可能

×:6回以上のクリーニング動作でも初期と同等の印字 が可能

【0071】以上の結果は次の表に記載の通りであった。

	(1) 耐水性	(2) ブリード	(3) 目詰まり
実施例1	0	0	. O
実施例2	0	0	0
実施例3	0	0	0
実施例4	0	0	0

\*